

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-17088

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)3月1日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup> B 41 M 5/00 D 21 H 19/12	識別記号 B 8808-2H E 8808-2H 7199-3B	庁内整理番号 F I	技術表示箇所 D 21 H 1/38
--	---	---------------	-----------------------

発明の数1(全5頁)

(21) 出願番号 特願昭57-61370	(22) 出願日 昭和57年(1982)4月13日
(65) 公開番号 特開昭58-177390	(43) 公開日 昭和58年(1983)10月18日

(71) 出願人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号	(72) 発明者 宮本 成彦 東京都葛飾区東金町一丁目4番1号 三菱 製紙株式会社中央研究所内
(72) 発明者 渡辺 義信 東京都葛飾区東金町一丁目4番1号 三菱 製紙株式会社中央研究所内	

審査官 原 健司

(56) 参考文献 特開 昭57-36692 (JP, A)

(54) 【発明の名称】 記録用シート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 染料及び非水性溶媒からなる記録液を電界制御型インクジェット装置で記録する記録用シートにおいて、支持体表面に少なくとも合成シリカ及び水性接着剤よりなるインク受理層が設けられ、且つ該インク受理層又は該支持体が第4級アンモニウム塩型導電剤を含有し、20°C、30%RH時のインク受理層の表面抵抗が9×10<sup>11</sup>Ω以下であることを特徴とする記録用シート。

【発明の詳細な説明】

本発明は着色インクを用いて記録する記録用シートに関するものであり、特にシート上に記録された画像や文字の濃度が高く、解像度が良くかつ環境温度の影響をほとんど受けることがないインクジェット記録用シートに関するものである。

インクジェット記録は20~150 μm直徑の微少インク液

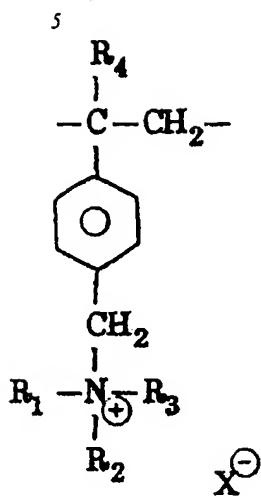
滴を発生させる手段、液滴を記録紙の所定の位置へ飛翔させる手段により各種の方式がある。液滴は加圧されたインクが30~150 μm直徑の微細なノズルオリフィスから噴射することにより発生し、液滴に電荷をもたせ、電界操作することにより液滴を記録紙の所定の位置へ飛翔させる静電偏向型インクジェット方式、インクを微少加圧し、ノズル先端でメニスカスを形成すると共に、ノズルと対向電極の間に高電圧をかけて、強電界により均一な、帯電したインク粒子を対向電極表面に設けた記録紙で受ける電界制御型インクジェット方式、液滴を複数のノズルオリフィスより必要な個所だけ発生させ、記録紙にダイレクトに飛翔させるドロップオンデイマンド型インクジェット方式などがある。いずれもインクジェット方式と云う点で液体インクを使用するため、記録紙に付着したインクがすみやかに吸収され乾いた状態にすること

と、記録紙上での吸收方向が均一で真円性がよいこと、横方向への吸收が少なく、にじみがよく解像度が高いこと、及び画像濃度が高いことなど相矛盾する性質を同時に記録紙に要求される。またこれらのインクジェット適性に加えて上述の電界制御型インクジェット方式では環境湿度が低くなると微小インク滴が所定の位置に到達せず解像性を低下させたり飛沫で周囲が汚れると云う現象があり、環境湿度の影響を受けない性能が要求される。一般の印刷に使用される上質紙やコートド紙、静電記録に使用される導電層を有する静電記録紙及び写真印画紙のベースとして使用される、いわゆるパライタ紙、レジンコートド紙等はインクの吸收性が著しく劣るために、インクジェット記録用に使用した場合、インクが長時間表面に残り、装置の一部に接触したり、取扱い者が触れたり、連続して排出されたシートが重なつたりして、記録面がこすられた場合、残留インクで画像が汚れる。また、高密度画像部や多色記録で同一の場所に2～4色のインクドットが重なつた場合は、インク量が多く、インクが吸收されないまま混合し、あるいは流れ出すなどの問題があり、実用性はない。これらを解決するために本発明者らは、合成シリカ層を表面に設けることにより解像度、色彩性、色濃度、吸収性、真円性等を改良する方法を提供して来た。しかし、合成シリカは本来導電性は殆どなく、むしろ合成シリカ層を絶縁層として作用し、合成シリカを主体とするインク受理層を設けた記録用紙を電界制御型インクジェット方式に使用すると環境湿度が低い場合に微小インク滴が所定の位置に到達せず周囲に飛散するため解像度が低下したり周囲が汚れるいわゆるスパッタリング現象が起ることが判明した。本発明者らは、上に述べたインクジェット適性を有し、更に環境湿度による影響を受けないインクジェット記録用紙を得るために種々検討した結果、本発明をなすに至つた。本発明は高インク吸収能力、高解像度及び環境湿度による影響の少ない、下記要件を備えたインクジェット記録用紙に関するものであり、電界制御型インクジェット方式に利用価値が高い。即ち、支持体表面に少くとも合成シリカ及び水性接着剤よりなるインク受理層を設けてなる記録シートに於いて、支持体又はインク受理層中に第4級アンモニウム塩型導電剤を含有させることによつて、環境湿度が低い場合でもインク受理面の表面抵抗が $9 \times 10^{11} \Omega$ 以下になるようにしたインクジェット記録用シートの提供である。

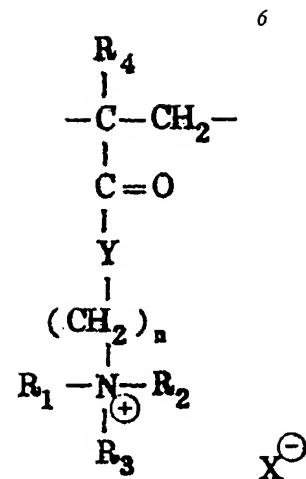
本発明に用いられる合成シリカとは、四塩化ケイ素の熱分解、ケイ酸ナトリウムの酸、二酸化炭素、アンモニウム塩などによる複分解沈殿生成物等のいわゆるホワイトカーボン、ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル又はこのシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、シリカゾルをゲル化させその生成条件をかえることによつて数ミリミクロンから10ミリミクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となつたシリカゲル、更にはシリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミニウム酸ナトリウム等を出発物質として80℃～120℃で加熱して生成したいわゆる合成モレキュラーシーブ等、ケイ酸を主体とする合成ケイ素化合物である。水性接着剤としては、例えば、酸化銀粉、エーテル化銀粉、エステル化銀粉、デキストリン等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のステレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂等の熱硬化合成樹脂系接着剤等であるが、合成シリカの接着力の点からはポリビニルアルコール又はポリビニルアルコール誘導体が好ましい。これらの接着剤は合成シリカを主体とする無機顔料100重量部に対して、2重量部～30重量部、好ましくは5重量部～20重量部添加される。

更に必要ならば合成シリカ以外の白色顔料、顔料分散剤、増粘剤、流動性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、螢光剤、着色剤等を適宜配合することは特性を損なわない限り何ら差し支えない。

本発明で云う第4級アンモニウム塩型導電剤とは、例えば式(1)で例示されるような構成単位からなるポリスチレン系カチオン性ポリマー、式(2)で例示されるような構成単位からなるアクリル系カチオン性ポリマー、式(3)で例示される構成単位からなるポリビニルビリジン系ポリマー、式(4)で例示される環状インテグラル型ポリ

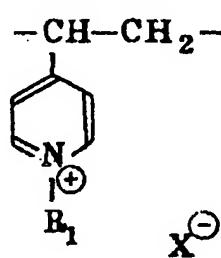


(1)



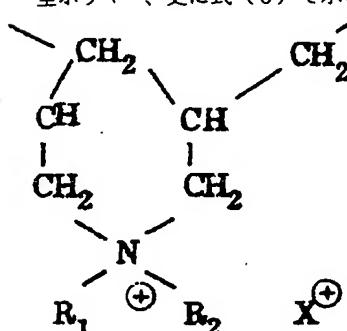
(2)

マー、式(5)で例示される直鎖状インテグラル



(3)

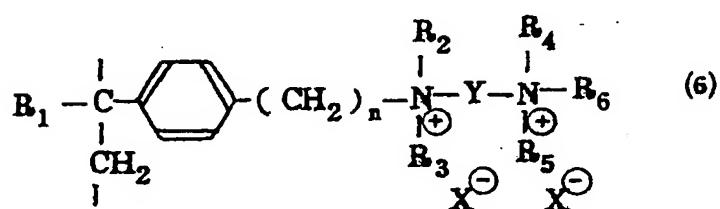
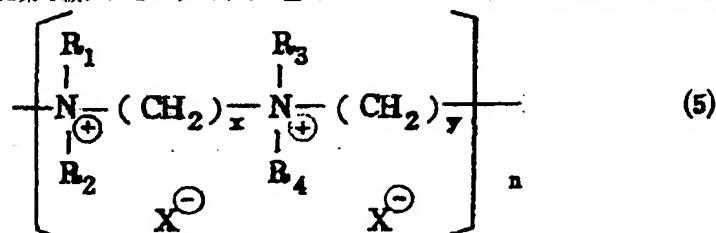
型ポリマー、更に式(6)で示されるような、



(4)

いわゆるペンダント型に第4級アンモニウムイオン基を

2個以上有する芳香族ビニル単量体の重合体等である。



Yは構成する結合様式としてはアミド結合、エステル結合、エーテル結合、イミノ結合、メチレン結合および置換基を含むメチレン結合及びこれらがいくつか組み合わ

さつたものであるアニオンX-としてはたとえばF-、ClO-、BrO-およびIO-などのハロゲンイオンや、メトキシカルボネート、エトキシカルボネート、ドデシルベン

ゼンスルフオン酸、ドデシルスルフオン酸などのアルキルサルフェート酸およびジオクチルリン酸エステルなどである。

これらの第4級アンモニウム塩型導電剤を記録シートに含有させる方法としては、支持体にあらかじめ塗布したり含浸させてからインク受理層を設ける方法や、インク受理層を設ける時にその塗液中に配合しておく方法、更にインク受理層を設けた後にインク受理層表面又はその裏面の支持体面に第4級アンモニウム塩を含む塗液を塗布する方法等が使える。含有量は第4級アンモニウム塩型導電剤の種類、効果によつて異なるが、およそ $0.2\text{g}/\text{m}^2$ ～ $3\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは、 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ ～ $2\text{g}/\text{m}^2$ 含有させることで $20^\circ\text{C}$ 、 $30\% \text{RH}$ 時のインク受理層表面の表面抵抗が $9 \times 10^{11} \Omega$ 以下になるようすればよい。表面抵抗を低くすることによつて、なぜスパッタリング現象が起きないか、その理由は明確ではないが、電界制御型インクジェット方式ではノズルと対向電極の間に高電圧をかけて、帯電したインク粒子を生成し、対向電極に引付けられたインク粒子を対向電極直前に設けた用紙で受けることになり、又、生成するインク粒子も1つに限らず複数個生成するため所定の位置に複数個のインク粒子が付着することになる。ところが一番始めのインク粒子が運んで来た電荷が逃げないと次の粒子は同電位に帯電しているため一番目の粒子が付着した場所に近づき難くなりその周辺へ散らされることになり、このような現象によつてスパッタリングが発生すると考えられる。

従つて、インク粒子が運んで来た電荷を表面抵抗を下げるによつて逐一逃がしてやれば、次々に到達するインク粒子も電荷で散らされることなく同一の場所へ付着することが可能になるものと考えられる。環境湿度が低い場合にもその表面抵抗が $9 \times 10^{11} \Omega$ 以下であれば上述の効果が現われることを見い出した。

以上のように本発明は染料及び非水性溶媒からなる記録液を電界制御型インクジェット装置で記録する記録用シートにおいて、支持体表面に少なくとも合成シリカ及び水性接着剤よりなるインク受理層が設けられ、且つ該インク受理層又は該支持体が第4級アンモニウム塩型導電剤を含有し、 $20^\circ\text{C}$ 、 $30\% \text{RH}$ 時のインク受理層の表面抵抗が $9 \times 10^{11} \Omega$ 以下であることを特徴とするものである。本発明に用いられる支持体としては紙または熱可塑性樹脂フィルムの如きシート状物質が用いられる。その材質に特に制限はなく、適度のサイジングを施した紙やポリエスチル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネート等のフィルムが使用出来る。これら紙には塡料が含まれても、また熱可塑性樹脂フィルムは、固体顔料を含まない透明フィルムであつても、あるいは白色顔料の充填あるいは微細な発泡による白色フィルムであつてもよい。充填される白色顔料としては、例えば酸化チタン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ、ク

レー、タルク、酸化亜鉛等の多くのものが使用可能である。これら支持体の厚みについても特に制限はないが、通常 $10 \mu\text{m}$ ～ $300 \mu\text{m}$ のものが多く使用される。又、該フィルムとインク受理層の接着を改善するための層があつてもよい。

本発明で支持体又はインク受理層に第4級アンモニウム塩型導電剤を含有させる方法として塗布工程を必要とする場合には、塗工機として一般に用いられているブレードコーナー、エアーナイフコーナー、ロールコーナー、ブラツシュコーナー、カーテンコーナー、バーコーナー、グラビアコーナー、スプレー等いづれも適用出来る。更に支持体が紙の場合には抄紙機上のサイズプレス、ゲートロール、装置などを適用することも可能である。

支持体上にインク受理層を設けて第4級アンモニウム塩型導電剤を含有させただけのシートは、そのままでも本発明による記録用シートとして使用出来るが、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどで加熱加圧下ロールニップ間を通して表面の平滑性を与えることも可能である。

本発明の表面抵抗の測定方法は、JIS K6911の方法によりタケダ理研製電極 (MODEL-TR-42) 及び振動容量型微少電流電位計 (TR-84M) を使って測定した。

本発明のシートを使用し、インクジェット方式により画像を描いた場合は、画像の色調が鮮明で解像性がよく、インクの吸収能力が大きくしかもインクの吸収速度が早い上、環境湿度の変化によつてこれらのインクジェット適性がほとんど変らない、実用的に充分な価値を有する画像が得られる。

30 以下に本発明の実施例を挙げて説明するがこれらの例に限定されるものではない。尚実施例に於いて示す部及び%は重量部及び重量%を意味する。

以下に実施例中の諸物性値の測定方法を示す。

[スパッタリング]

$20^\circ\text{C}$ 、 $30\% \text{RH}$ の環境に於いて、電界制御型インクジェット装置により印字して、油性インクドロップレットの飛散状態を印字面から判定した。

実施例 1～4

坪量 $63\text{g}/\text{m}^2$ 、ステキヒトサイズ度30秒のコート原紙に、40 合成シリカ (多木化学製ビタシール#1500) 85部、重質炭酸カルシウム (三共精粉製エスカロン#200) 15部、水性接着剤 (クラレ製、PVA117) 15部、その他分散剤、消泡剤、等を少量からなる固形分濃度18%の塗液を、上記原紙に片面 $15\text{g}/\text{m}^2$  (固形分) となるようエアーナイフコーナーで塗抹した。

更に該塗抹面に4%に溶解したケミスタット6200 (三洋化成製、第4級アンモニウム塩型ポリマー) を固型分で $1\text{g}/\text{m}^2$ になるようスプレーして均一に塗布乾燥した後、スーパーカレンダーを掛けて表面を平滑にしたものを実施例1の記録用紙とした。又、カヤクリルレジンEC-00

3 (日本化薬製、第4級アンモニウム塩型ポリマー) を4%に溶解し同様に処理したものを実施例2の記録用紙とした。更にST-3000W (三菱油化製、第4級アンモニウム塩型ポリマー) を6%に溶解し、固型分で1.5g/m<sup>2</sup>になるようにスプレーして均一に塗布乾燥し、スーパーカレンダーを掛けたものを実施例3の記録用紙とした。又、コータミン86-P (花王石ケン社製、第4級アンモニウム塩型界面活性剤を6%に溶解し、固型分で1.8g/m<sup>2</sup>になるようにスプレーして均一に塗布乾燥し、スーパーカレンダーを掛けたものを実施例4の記録用紙とした。

これらの実施例1～4の記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表Iに示す。

#### 比較例1～3

実施例1で用いた同じインク受理層を設けただけのスプレー前の用紙をスーパーカレンダー掛けしたものを比較例1の記録用紙とした。又、ケミスタット6120 (三洋化成製アニオン型ポリマー) を4%に溶解し、固型分で1g/m<sup>2</sup>になるようにスプレーして均一に塗布乾燥した後、スーパーカレンダーをかけて表面を平滑にしたものを比較例2の記録用紙とした。更に、エレクトロストリッパーK (花王石ケン社製アルキルリン酸カリウム塩型導電性界面活性剤) を6%に溶解し固型分で1.8g/m<sup>2</sup>になるようにスプレーして均一に塗布乾燥したのち、スーパーカレンダーを掛けたものを比較例3の記録用紙とした。これらの比較例1～3の記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表Iに示す。

表 I

項目 記録用紙	表面抵抗 20°C30%RH	スパッタリング
実施例-1	$4.1 \times 10^{11}$	○
実施例-2	$4.6 \times 10^{11}$	○
実施例-3	$7.8 \times 10^{11}$	○
実施例-4	$8.8 \times 10^{11}$	○△
比較例-1	$4.7 \times 10^{12}$	×
比較例-2	$1.1 \times 10^{12}$	×
比較例-3	$4.9 \times 10^{12}$	×

○:スパッタリング少なく周囲を汚すことがない

○△:スパッタリングが少々起こり周囲が汚れるが実用上問題なし

×:スパッタリングが起こり周囲の汚れがひどく実用不可

表Iから明らかに本発明による実施例1～4ではスパッタリングが非常に良好であることが判る。

#### 実施例5～8

合成シリカ (富士デビソン製サイロイド620) 100部、水性接着剤 (クラレ製PVA117) 20部、その他、分散液、消

泡剤等を少量からなる固型分濃度20%の塗液を、坪量7g/m<sup>2</sup>、ステキヒトサイズ度43秒の澱粉サイズプレス2g/m<sup>2</sup>をしてあるコート原紙に、片面塗抹量16g/m<sup>2</sup> (固型分) となるようエアナイフコーテーで塗抹した。更に該塗抹面に1～4%に溶解したケミスタット6300 (三洋化成製、第4級アンモニウム塩型導電性ポリマー) を固型分でそれぞれ0.6g/m<sup>2</sup>、1.0g/m<sup>2</sup>、1.5g/m<sup>2</sup>、2.0g/m<sup>2</sup>となるようエアナイフコーテーにて塗布乾燥し、スーパーカレンダーをかけて表面を平滑にしたものをそれぞれ実施例5, 6, 7, 8の記録用紙とした。

これらの記録用紙についてインクジェット適性及び20°C、30%RH時の表面抵抗を測定した結果を表IIに示す。

#### 比較例4

実施例5～8で用いた、第4級アンモニウム塩型導電性ポリマーを塗抹する前の紙に水のみを塗布乾燥し、スーパーカレンダーを掛けたものを比較例4とし同様に測定した結果を表IIに示す。

表

II

項目 記録用紙	表面抵抗 20°C30%RH	スパッタリング
比較例-4	$4.5 \times 10^{12}$	×
実施例-5	$8.2 \times 10^{11}$	○△
実施例-6	$2.3 \times 10^{11}$	○
実施例-7	$3.9 \times 10^{10}$	○
比較例-8	$1.9 \times 10^{10}$	○

○:スパッタリング少なく周囲を汚すことがない

○△:スパッタリングが少々起こり周囲が汚れるが実用上問題なし

×:スパッタリングが起こり周囲の汚れがひどく実用不可

表IIから明らかなように、20°C30%RH時の表面抵抗が $8 \times 10^{11}$ 以下になつて実施例ではスパッタリングが改良されていることが判る。